

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-192796

(43)Date of publication of application : 09.07.2003

(51)Int.Cl.

C08J 3/20
C08K 5/098
C08K 5/16
C08L101/00
//(C08L101/00
C08L 59:00)

(21)Application number : 2002-358863

(71)Applicant : TICONA GMBH

(22)Date of filing : 11.12.2002

(72)Inventor : WULF STEFAN
SCHIEBISCH JENS
KNAPP ROGER

(30)Priority

Priority number : 2001 10160866 Priority date : 12.12.2001 Priority country : DE

(54) METHOD AND MEANS FOR LOWERING EMISSION OF FORMALDEHYDE IN PROCESSING THERMOPLASTIC RESIN MIXED WITH POLYACETAL

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a method for lowering the amount of the formaldehyde liberated during the processing of a polyacetal/thermoplastic resin mixture in a melt of the resin.

SOLUTION: The method for lowering the emission of formaldehyde from a thermoplastic resin/polyacetal mixture comprises melting the mixture in the presence of at least one stabilizer in a mixer and subjecting the melt to a further processing. By adding a suitable additive/stabilizer during the processing, the emission of formaldehyde due to the decomposition of the polyacetal can be markedly lowered.

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2003-192796

(P2003-192796A)

(43) 公開日 平成15年7月9日 (2003.7.9)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	P I	テ-マ-ド* (参考)
C 0 8 J 3/20	C E R C E Z	C 0 8 J 3/20	C E R Z 4 F 0 7 0 C E Z 4 J 0 0 2
C 0 8 K 5/098 5/16		C 0 8 K 5/098 5/16	
C 0 8 L 101/00		C 0 8 L 101/00	

審査請求 未請求 請求項の数12 O L (全 8 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2002-358863(P2002-358863)
(22) 出願日 平成14年12月11日 (2002.12.11)
(31) 優先権主張番号 1 0 1 6 0 8 6 6 . 7
(32) 優先日 平成13年12月12日 (2001.12.12)
(33) 優先権主張国 ドイツ (D E)

(71) 出願人 598029656
ティコナ ゲゼルシャフト ミット ベシ
ュレンクテル ハフツング
T i c o n a G m b H
ドイツ連邦共和国 デー - 65451 ケルス
ターバッハ
(72) 発明者 シュテファン・ウルフ
ドイツ連邦共和国41066 メンヒエングラ
ドバッハ, ダンマーシュトラーセ 111
(74) 代理人 100089705
弁理士 社本 一夫 (外5名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 混合ポリアセタールを有する熱可塑性樹脂の加工処理中におけるホルムアルデヒドの放出を低下させる方法および手段

(57) 【要約】

【課題】 ポリアセタール混合熱可塑性樹脂の加工処理中に遊離するホルムアルデヒドの、その混合熱可塑性樹脂の溶融物中における量を低下させる方法を提供する。

【解決手段】 本発明は、ポリアセタールと混合されている熱可塑性樹脂を混合装置中で少なくとも1種の安定剤の存在下において溶融し、そしてその溶融物をさらなる加工処理工程に付することを含み、上記の熱可塑性樹脂混合物からのホルムアルデヒドの放出を低下させる方法に関する。このプロセス中に、適切な添加剤/安定剤を添加することによってポリアセタールの分解に由来するホルムアルデヒドの放出が顕著に低下せしめられる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 ポリアセタールと混合されている熱可塑性樹脂からのホルムアルデヒドの放出を低下させる方法であって、上記熱可塑性樹脂混合物を混合装置中で少なくとも1種の安定剤の存在下において溶融し、そしてその溶融物をさらなる加工処理工程に付すことを含む上記の方法。

【請求項2】 使用される安定剤が少なくとも1種のカルボン酸塩、少なくとも1種の窒素含有安定剤またはこれらの混合物から成る、請求項1に記載の方法。

【請求項3】 使用されるカルボン酸塩が二価金属イオンの少なくとも1種の塩から成る、請求項2に記載の方法。

【請求項4】 使用されるカルボン酸塩がアルカリ土類金属の少なくとも1種のカルボン酸塩から成る、請求項3に記載の方法。

【請求項5】 使用されるカルボン酸塩がステアリン酸カルシウム、ステアリン酸マグネシウム、クエン酸カルシウム、クエン酸三カルシウム、またはこれら化合物の少なくとも1種を含む混合物から成る、請求項2に記載の方法。

【請求項6】 カルボン酸塩の使用量が0.0001～5重量%である、請求項2に記載の方法。

【請求項7】 使用される窒素含有安定剤が環中に少なくとも1個の窒素原子を含んでいる複素環式化合物から成る、請求項2に記載の方法。

【請求項8】 窒素含有安定剤がアミノピリジン誘導体から成る、請求項7に記載の方法。

【請求項9】 窒素含有安定剤がメラミン 2, 6-ジアミノピリジン、置換および二量体アミノピリジン類、ヒダントイン、アラントイン、メラミン-ホルムアルデヒド縮合物、メチロールメラミンおよびポリアミドより成る群から選ばれる少なくとも1種の化合物から成る、請求項2に記載の方法。

【請求項10】 窒素含有安定剤の使用量が0.001～5重量%である、請求項2に記載の方法。

【請求項11】 ポリアセタール以外の、しかしポリアセタールを含む熱可塑性樹脂の加工処理中の、該熱可塑性樹脂の溶融物中における、窒素含有化合物、カルボン酸塩またはこれらの混合物の安定剤としての使用。

【請求項12】 ポリアセタール以外の、しかしポリアセタールを含み、かつ少なくとも1種のカルボン酸塩を含むか、または少なくとも1種の窒素含有安定剤を含むプラスチックをベースとする熱可塑性重合体組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、ポリアセタールと混合されている熱可塑性樹脂混合物からのホルムアルデヒドの放出を低下させる方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 プラスチック成分の高品質リサイクル処理には、集められた使用済み部品または製造残さが、できるだけほとんど全部、1種だけのタイプの材料から構成されること、即ち異物プラスチックを含まないことが要求される。しかし、この目的のための分別および/または分離は困難なことが多く、従ってしばしば混合物が避けられない。異物プラスチックがある特定割合で存在することの結果の例は、主プラスチックの性質が損なわれること、または分解反応のためにその溶融物の加工性が損なわれることである。

【0003】 プラスチック中にはポリアセタールが汚染物として見いだされることが多い。分解反応は、温度および滞留時間のような加工処理条件を主プラスチックに合わせることによって制御することができるが、この手法は汚染物として存在するポリアセタールには利用できない。加えて、酸性末端基を含んでいるか、または添加剤若しくは触媒残さを含んでいることがある主プラスチックは、そのポリアセタールと反応する可能性がある。

【0004】 熱可塑性樹脂が望まれないポリアセタールの混合物を含むことになるのは、特にリサイクル処理中である。ポリアセタール汚染は、一般に、リサイクルされるべきプラスチックに、ポリアセタール成分がリサイクルされるべき有効プラスチック成分から分離されないか、または分離することができないときに生ずる。他のプラスチックにポリアセタール汚染を生じさせ得るもう1つの道筋は、ポリアセタールを含む先行製品を製造した後の装置の洗浄が不十分なままでの不適切な運転によるものである。

【0005】 少量のポリアセタール混合物を含む熱可塑性樹脂の溶融物においては、加工処理中にホルムアルデヒドが生成し得る。その溶融物中でポリアセタールが重合または分解するのである。主プラスチック中のポリアセタールが少量であっても、例えば0.5重量%未満であっても、それは望ましくない濃度のホルムアルデヒドを十分に遊離させ得る。

【0006】 ポリアセタールが加工処理中に熱可塑性樹脂溶融物中で熱分解を起こし、かくしてホルムアルデヒドを遊離させ得ることはよく知られている。230℃より高い高加工処理温度および長い滞留時間は、上記の分解を促進する (Becker/Braun著・Kunststoff-Handbuch [プラスチックハンドブック]、第3/1巻、Polycarbonate, Polyacetal, Polyester, Cellulose ester [ポリカーボネート、ポリアセタール、ポリエステル、セルロースエステル]、Carl Hanser Verlag Munich社、Vienna, 1992年)。さらに、ポリアセタールは、酸性化合物、添加剤、触媒残さ等々と、ホルムアルデヒドの遊離を伴って反応することができる。

【0007】 Bayer社の刊行物ATI 0305 "Recycling und Design" [リサイクリングおよびデザイン] には、ポリアセタールの混合は主プラスチックの性質を不十分な

ものにするから、リサイクル処理プロセスにおいてポリアセタールの混合は避けるべきであることが開示される。他のプラスチックにおけるポリアセタールからの混合物によるホルムアルデヒドの形成は、ポリエステルのリサイクルを例に取って説明されている。

【0008】Fleischer等は、Kunststoffe 9/92で、純ポリアセタールの製品リサイクルと供給原料リサイクルについて説明している。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】従って、本発明の1つの目的は、ポリアセタールと混合されている熱可塑性樹脂の加工処理中に遊離するホルムアルデヒドの、その混合熱可塑性樹脂の溶融物中における量を低下させることである。

【0010】

【課題を解決するための手段】上記の目的は、ポリアセタールと混合されている熱可塑性樹脂を、混合装置(mixing assembly)中で、少なくとも1種の安定剤、即ち安定化効果を有する化合物の存在下において溶融し、そしてその溶融物をさらなる加工処理工程に付すことを含む、上記熱可塑性樹脂混合物からのホルムアルデヒドの放出を低下させる方法によって達成される。

【0011】驚くべきことに、この方法はホルムアルデヒドの放出を劇的に低下させ得ることが見いだされた。このことは、ポリアセタール以外の熱可塑性樹脂の溶融物において、その加工処理中に、特にそれら熱可塑性樹脂のリサイクル処理中に選ばれる加工処理条件は純ポリアセタールの加工処理条件よりも著しく好ましくないから、ますます驚くべきことである。

【0012】それは、ポリアセタールは不適切な異物材料が少量でも存在すると分解する可能性があることが知られているから、これまた驚くべきことである。本発明は、従って、熱可塑性樹脂混合物からのホルムアルデヒドの放出を低下させる方法を提供するものである。

【0013】本発明は、さらに、本発明の方法における安定剤の使用、即ち熱可塑性樹脂混合物中におけるホルムアルデヒドの放出を低下させるための、安定剤の使用を提供する。

【0014】本発明の方法は、原則として、ポリアセタール以外の、しかしポリアセタールで汚染されている少なくとも1種の熱可塑性樹脂を含む任意の熱可塑性樹脂混合物の加工処理に適している。

【0015】熱可塑性樹脂の例は、本明細書で参照して含まれるSaechtling著・Kunststoff-Taschenbuch [プラスチックハンドブック]、Hanser Verlag社、1998年、第27版、第375-534頁に記載されている。

【0016】本発明の目的に対して、用語「熱可塑性重合体」若しくは「熱可塑性樹脂」は、原則として、ポリアセタールを除いて、溶融物の形で加工処理できる公知

の合成重合体、天然重合体または変性天然重合体の全てを包含する。

【0017】挙げることができる例は次のとおりである：ポリ(ピバロラクトン)およびポリ(カプロラクトン)のようなポリラクトン類；ジイソシアネート、例えばナフタレン1, 5-ジイソシアネート、p-フェニレンジイソシアネート、m-フェニレンジイソシアネート、トリレン2, 4-ジイソシアネート、トリレン2, 6-ジイソシアネート、ジフェニルメタン4, 4'-ジイソシアネート、3, 3'-ジメチルピフェニル4, 4'-ジイソシアネート、ジフェニルイソプロピリデン4, 4'-ジイソシアネート、3, 3'-ジメチルジフェニルメタン4, 4'-ジイソシアネート、3, 3'-ジメトキシピフェニル4, 4'-ジイソシアネート、ジアニジンジイソシアネート、トリイジンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、4, 4'-ジイソシアナトジフェニルメタン、ヘキサメチレン1, 6-ジイソシアネートおよびジシクロヘキシルメタン4, 4'-ジイソシアネートと、ジカルボン酸および長鎖ジオールから誘導されるポリエステル、例えばポリ(テトラメチレンアジペート)、ポリ(エチレンアジペート)、ポリ(1, 4-ブチレンアジペート)、ポリ(エチレンスクシネート)およびポリ(2, 3-ブチレンスクシネート)との、および/または1種または2種以上の、エチレングリコール若しくはプロピレングリコールのようなジオール、またはジエチレングリコール、トリエチレングリコールおよび/またはテトラエチレングリコールのようなポリオールから誘導されるポリエーテルジオールとの重合生成物のようなポリウレタン類；ポリ[メタンビス(4-フェニル)カーボネート]、ポリ[ジメチルメタンビス(4-フェニル)カーボネート]、ポリ[ジフェニルメタンビス(4-フェニル)カーボネート]およびポリ[シクロヘキサ-1, 1-ビス(4-フェニル)カーボネート]のようなポリカーボネート類；2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパンまたは4, 4'-ジヒドロキシジフェニルエーテルのナトリウム塩と4, 4'-ジクロロジフェニルスルホンとの反応生成物のようなポリスルホン類；ポリエーテル類、ポリケトン類およびポリエーテルケトン類、例えばヒドロキノン、4, 4'-ジヒドロキシビフェニル、4, 4'-ジヒドロキシベンゾフェノンまたは4, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンと、4, 4'-ジハロジフェニルスルホン、4, 4'-ジハロジベンゾフェノン、ビス-4, 4'-ジハロベンゾイルベンゼンおよび4, 4'-ジハロビフェニルで代表されるジハロゲン化、特にジフッ素化またはジ塩素化芳香族化合物との重合生成物；ポリ(4-アミノブタノエート)、ポリ(ヘキサメチレンアジパミド)、ポリ(6-アミノヘキサノエート)、ポリ(m-キシリレンアジパミド)、ポリ(p-キシリレンセバカミド)、ポリ(2, 2, 2-

トリメチルヘキサメチレンテレフタルアミド)、ポリ(メタフェニレンイソフタルアミド)(NOMEX)およびポリ(p-フェニレンテレフタルアミド)(KEVLAR)のようなポリアミド類;ポリ(エチレンアセテート)、ポリ(エチレン-1,5-ナフタレート)、ポリ(1,4-シクロヘキサジメチレンテレフタレート)、ポリ(エチレンオキシベンゾエート)(A-TELL)、ポリ(パラヒドロキシベンゾエート)(EKONOL)、ポリ(1,4-シクロヘキシリデンジメチレンテレフタレート)(KODOL)、(シス)ポリ(1,4-シクロヘキシリデンジメチレンテレフタレート)(Kodel)、ポリエチレンテレフタレートおよびポリブチレンテレフタレートのようなポリエステル類;ポリ(2,6-ジメチル-1,4-フェニレンオキシド)およびポリ(2,6-ジフェニル-1,4-フェニレンオキシド)のようなポリ(アリーレンオキシド)類;テレフタル酸、イソフタル酸、ナフタレン-1,4-ジカルボン酸、ナフタレン-2,6-ジカルボン酸、ビフェニル-4,4'-ジカルボン酸、4-ヒドロキシ安息香酸、6-ヒドロキシ-2-ナフタレンジカルボン酸、ヒドロキノ、4,4'-ジヒドロキシビフェニルおよび4-アミノフェノールより成る単量体群からの重縮合生成物のような液晶重合体;ポリ(スルホンスルフィド)、ポリ(フェニレンスルフィドケトン)およびポリ(フェニレンスルフィドスルホン)のようなポリ(アリーレンスルフィド)類;ポリエーテルイミド類;ビニル重合体およびそれらの共重合体、例えばポリ酢酸ビニル、ポリ塩化ビニル、ポリビニルブチラール、ポリ塩化ビニリデンおよびエチレン-酢酸ビニル共重合体;ポリアクリレートおよびその共重合体、例えばポリエチレンアクリレート、ポリ(n-ブチルアクリレート)、ポリメチルメタクリレート、ポリエチルメタクリレート、ポリ(n-ブチルメタクリレート)、ポリ(n-プロピルメタクリレート)、ポリアクリロニトリル、水不溶性エチレン-アクリル酸共重合体、水不溶性エチレン-ビニルアルコール共重合体、アクリロニトリル共重合体、メチルメタクリレート-スチレン共重合体、エチレン-エチルアクリレート共重合体およびアクリル酸-ブタジエンスチレン共重合体のようなポリアクリル酸誘導体;ポリ(エチレン)、例えば低密度ポリ(エチレン)(LDPE)、線状低密度ポリ(エチレン)(LLDPE)または高密度ポリ(エチレン)(HDPE)、ポリ(プロピレン)、塩素化ポリ(エチレン)、例えば塩素化低密度ポリ(エチレン)、ポリ(4-メチル-1-ペンテン)およびポリ(スチレン)のようなポリオレフィン類;水不溶性イオノマー類;ポリ(エピクロロヒドリン);ポリ(フラン)のようなフラン重合体;セルロースアセテート、セルロースアセテート・ブチレートおよびセルロースプロピオネートのようなセルロースエーテル類;ポリ(ジメチルシロキサン)およびポリ(ジメチルシロキサン-コーフェニルメチルシロキサン)のよ

うなシリコン類;蛋白質系熱可塑性樹脂;熱可塑性エラストマー、例えば次の重合体からの1種または2種以上から誘導されるもの:ポリウレタンエラストマー、フルオロエラストマー、ポリエステルエラストマー、ポリ塩化ビニル、熱可塑性ブタジエン-アクリロニトリルエラストマー、熱可塑性ポリ(ブタジエン)、熱可塑性ポリ(イソブチレン)、エチレン-プロピレン共重合体、熱可塑性エチレン-プロピレン-ジエン三元共重合体、熱可塑性スルホン化エチレン-プロピレン-ジエン三元共重合体、ポリ(クロロブレン)、熱可塑性ポリ(2,3-ジメチルブタジエン)、熱可塑性ポリ(ブタジエン-ペンタジエン)、クロロスルホン化ポリ(エチレン)、非晶質または(半)結晶性ブロックのセグメント、例えばポリ(スチレン)、ポリ(ビニルトルエン)、ポリ(t-ブチルスチレン)およびポリエステルセグメントと、ポリ(ブタジエン)、ポリ(イソブレン)、エチレン-プロピレン共重合体、エチレン-ブチレン共重合体、エチレン-イソブレン共重合体およびこれらの水素化誘導体、例えばSEBS、SEPS、SEEPS、そしてまた1,2-結合イソブレン含有量の大きい水素化エチレン-イソブレン共重合体のようなエラストマー性ブロックのセグメントから構成されるブロック共重合体、ポリエーテル、スチレン重合体、例えばASA(アクリロニトリル-スチレン-アクリレート)、ABS(アクリロニトリル-ブタジエン-スチレン)またはPC/ABS(ポリカーボネート/ABS)、並びに上記に類するもの、例えばKraton Polymers社が商標名KRATONで市販する生成物、そしてまた上記重合体の2種または3種以上の混合物およびアロイ(混和性および不混和性ブレンド)の全て。

【0018】本発明の方法は、ポリカーボネート(PC)、ポリブチレンテレフタレートまたはポリエチレンテレフタレートのようなポリエステル、アクリロニトリル-スチレン-アクリレート共重合体(ASA)、ポリプロピレンおよび配合ポリプロピレン材料、またはポリアミド、或いはこれら重合体の2種または3種以上の混合物と共に使用するのが有利である。

【0019】汚染物として、または混合物として存在するポリアセタールは、ポリアセタール単独重合体または共重合体、或いはこれら単独重合体または共重合体の混合物であることができる。ポリアセタールはポリオキシメチレンとも呼ばれる。

【0020】これらの物質は、本明細書で参照して含まれるSaechtling著・Kunststoff-Taschenbuch[プラスチックハンドブック]、Hanser Verlag社、1998年、第27版、第462-464頁に記載されている。

【0021】これらの重合体は当業者に公知であって、文献に記載されている。その単独重合体は、一般に、ホルムアルデヒドまたはトリオキシサンを重合することによって得られ、ここでその重合はカチオンのまたはアニ

オンの開始させることができる。ポリオキシメチレン共重合体はオキシメチレン単位に沿ってオキシアルキレン単位も含み、ここでそのアルキレン基は線状または分枝鎖状であって、2～8個の炭素単位を含んでいることができる。

【0022】例えばDE-A-2,947,490号明細書の実施例に記載されるポリオキシメチレン類(POM類)は、一般に、一般的には少なくとも80%、好ましくは少なくとも90%のオキシメチレン単位(-CH₂O-)を含む分枝のない線状重合体である。

【0023】ここで、用語「ポリオキシメチレン」はホルムアルデヒドの単独重合体、またトリオキサンまたはテトロキサンのようなその環状オリゴマーのもの、そしてまたそれらに対応する共重合体を包含する。

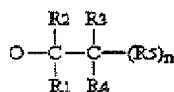
【0024】ホルムアルデヒドまたはトリオキサンの単独重合体は、ヒドロキシ末端基が、分解に耐えるように、公知の方法で、例えばエステル化またはエーテル化によって化学的に安定化されているこのタイプの重合体である。共重合体は、ホルムアルデヒドから、またはその環状オリゴマー、特にトリオキサンから、および環状エーテル、環状アセタールおよび/または線状ポリアセタールから製造されている重合体である。これらのポリオキシメチレン単独重合体または共重合体は、それら自体当業者に公知であって、文献に記載されている。これらの重合体は、極く一般的には、その重合体主鎖中に少なくとも50モル%の-CH₂O-繰返単位を有する。

【0025】上記単独重合体は、一般に、ホルムアルデヒドまたはトリオキサンを、好ましくは適切な触媒の存在下で重合することによって製造される。特に適切な触媒は三フッ化ホウ素およびトリフルオロメタンスルホン酸である。

【0026】本発明の目的には、ポリオキシメチレン共重合体、特に-CH₂O-繰返単位と並んで、50モル%までの、好ましくは0.1～20モル%の、特に0.5～10モル%の、次式

【0027】

【化1】

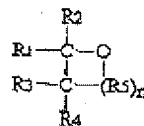


【0028】の繰返単位も含んでいるものが好ましい：但し、上記の式において、R¹～R⁵は、互いに独立に、水素原子、C₁～C₄-アルキル基または1～4個の炭素原子を有するハロ置換アルキル基であり、そしてR⁵は-CH₂-, -O-CH₂-, 或いはC₁～C₄-アルキル置換若しくはC₁～C₄-ハロアルキル置換メチレン基または対応するオキシメチレン基であり、そしてnは0～3である。

【0029】これらの基は、共重合体に環状エーテルの開環によって有利に導入することができる。好ましい環状エーテルは、式

【0030】

【化2】

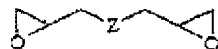


【0031】(式中、R¹～R⁵は上記で定義したとおりである。)のものである。例として挙げることができる環状エーテルは、エチレンオキシド、プロピレン1,2-オキシド、ブチレン1,2-オキシド、ブチレン1,3-オキシド、1,3-ジオキサン、1,3-オキサランおよび1,3-ジオキセパンであり、そして例として挙げることができる共単量体は、ポリジオキサランまたはポリジオセパンのような線状のオリゴホルマルまたはポリホルマルである。

【0032】オキシメチレン三元共重合体、例えばトリオキサンを上記環状エーテルの内の1種および第三の単量体、好ましくは式

【0033】

【化3】



【0034】(式中、Zは化学結合、-O-または-ORO- (R=C₁～C₈-アルキレンまたはC₂～C₈-シクロアルキレン)である。)の二官能性化合物と反応させることによって製造されるものも使用される。

【0035】このタイプの好ましい単量体は、ほんの数例を挙げるだけであるが、エチレンジグリシド、ジグリシジルエーテル、並びにグリシジル単位とホルムアルデヒド、ジオキサンまたはトリオキサンとから2:1のモル比で構成されるジエーテル、また2モルのグリシジル化合物と、1モルの、2～8個の炭素原子を有する脂肪族ジオールとから構成されるジエーテル、例えばエチレンジグリコール、1,4-ブタンジオール、1,3-ブタンジオール、1,3-シクロブタンジオール、1,2-プロパンジオールまたは1,4-シクロヘキセンジオールのジグリシジルエーテルである。

【0036】上記のポリオキシメチレン単独重合体および共重合体を製造する方法は当業者に公知であって、文献に記載されている。本発明の組成物は、通常、ほんの少量の、例えばこの組成物に基づいて0.1～5.0重量%、好ましくは0.2～1.0重量%のポリアセタールを含む。

【0037】本発明は少なくとも1種の安定剤の存在を特徴とするものである。この安定剤の存在がホルムアルデヒドの放出を低下させる。この説明の目的に対して、安定剤は、効果が溶融熱可塑性樹脂から安定剤の非存在下における場合よりも少ないホルムアルデヒドが逃れるということである任意の化合物である。

【0038】特に適した安定剤は、窒素含有安定剤、そしてまたはカルボン酸塩である。カルボン酸塩、好ましくは二価金属イオンのカルボン酸塩が安定剤としての使用に適しており、そしてアルカリ土類金属のカルボン酸塩が特に好ましい。

【0039】この金属カルボン酸塩は、1種または2種以上のカルボン酸官能基を有するカルボン酸塩であることができ、そして1種または2種以上の金属イオンを含んでいることができる。従って、混合塩、即ち2種以上の金属イオンを有する塩も使用可能である。同様に、2種または3種以上の異なるカルボン酸から誘導される混合塩も使用可能である。

【0040】適したカルボン酸の例は、コハク酸、クエン酸、酢酸、ギ酸、プロピオン酸、酪酸、吉草酸、アジピン酸、酒石酸、ステアリン酸、パルミチン酸およびモンタン酸類である。

【0041】好ましい金属イオンはアルカリ土類金属イオンである。適した金属イオンの例は、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウム、亜鉛およびアルミニウムである。

【0042】有利に使用することができる塩の例は、クエン酸カルシウムおよびクエン酸三カルシウムである。他の有利な塩は、脂肪酸の塩、特に10~32個の炭素原子、好ましくは14~32個の炭素原子を有する高級脂肪酸の塩である。

【0043】モンタン酸類およびステアリン酸の塩が特に好ましい。好ましい金属は、一価または二価のイオンとして生ずるもの、例えばアルカリ金属およびアルカリ土類金属、特にアルカリ土類金属である。

【0044】マグネシウムおよびカルシウムが特に好ましい。好ましい安定剤はステアリン酸カルシウムであり、そしてステアリン酸マグネシウムが特に非常に好ましい。

【0045】本発明によれば、カルボン酸塩として通常用いられる量は、0.0001~5重量%、好ましくは0.001~1重量%である。窒素含有安定剤も安定剤として使用することができる。これら窒素含有安定剤の通常用いられる量は、0.001~5重量%、好ましくは0.01~1重量%、特に好ましくは0.03~0.5重量%である。

【0046】これらは、環中に少なくとも1個の窒素原子を含んでいる複素環式化合物であるのが好ましい。例は、ピロリジン、ピペリジン、ピロール、ピリジン、プリン、インドール、カルバゾール、トリプトファン、オキサゾール、イミダゾール、チアゾール、ピコリン、ルチジン、コリジン、キノリン、ピリダジン、ピリミジン、ピラジンおよびこれらの誘導体である。

【0047】有利な化合物は、少なくとも1個の窒素原子をアミノ置換炭素原子に隣接するヘテロ原子として有する複素環式化合物、例えばアミノピリジンとそれより

誘導される化合物、またはメラミンである。この一般タイプの有利な化合物は、アミノピリジンとそれより誘導される化合物である。原則としては、アミノピリジン類の全て、例えばメラミン、2,6-ジアミノピリジン、置換および二量体アミノピリジン類が適し、ピロリドンとそれより誘導される化合物およびこれら化合物から調製される混合物も同様である。

【0048】適したピロリドン類の例はイミダゾリジノンとそれより誘導される化合物、例えばヒダントインであり、そしてそれらの誘導体が特に有利であり、そしてこれらの内で特に有利な化合物はアラントインおよびその誘導体である。

【0049】他の特に有利な化合物は、トリアミノ-1,3,5-トリアジン（メラミン）とその誘導体、例えばメラミン-ホルムアルデヒド縮合物およびメチロールメラミンである。

【0050】メラミン、メチロールメラミン、メラミン-ホルムアルデヒド縮合物およびアラントインが、特に非常に好ましい。使用できる他の窒素含有安定剤はポリアミド、特にオリゴマー性ポリアミドである。

【0051】特に適したポリアミドは、単量体単位としてアジピン酸残基またはイソホロンジアミン残基を含んでいるもの、特に上記単量体単位の両者から構成されるポリアミドである。

【0052】ステアリン酸末端基を持つこれらの生成物が特に好んで提供されている。窒素含有安定剤は個々にまたは組み合わせで使用することができる。色々な安定剤の混合物、例えば窒素含有安定剤と金属カルボン酸塩との混合物も使用可能である。

【0053】本発明の方法では、原則として、加熱可能な任意の混合装置が混合装置として使用できる。適した混合装置および混合方法の例は、本明細書で参照して含まれるSaechtling著・Kunststoff-Taschenbuch [プラスチックハンドブック]、Hanser Verlag社、1998年、第27版、第202-217頁に記載されている。

【0054】ポリアセタールと混合されている熱可塑性樹脂を混合する1つの方法はニーダーを使用する方法で、単に1例としてであるが、この時点ではBrabenderニーダーを挙げることができる。

【0055】本発明の方法の1つの好ましい態様において、混合装置は少なくとも1つのスクリュース式機械から構成される。1つの特に好ましい態様においては、押出機、特に二軸スクリュース式機械がスクリュース式機械として使用される。

【0056】溶融物の温度は、使用されるそれぞれの熱可塑性樹脂について、ほとんどが100~500℃、有利には150~350℃の範囲にある。有利な加工処理温度は、使用熱可塑性樹脂に対して実質的に依存性である。

【0057】単に例としてであるが、この時点では、有

利な温度としてLDPEには160～260℃、HDPEには260～300℃、そしてポリプロピレンには220～270℃を挙げることができる。

【0058】原則的には、熱可塑性樹脂を加工処理する方法が、どれも、適切なさらなる加工処理工程である。適した方法は、本明細書で参照して含まれるSaechtling著・Kunststoff-Taschenbuch [プラスチックハンドブック]、Hanser Verlag社、1998年、第27版、第201～369頁に記載されている。

【0059】射出成形、射出圧縮成形、押出成形または圧縮成形による加工処理が有利である。下記の実施例は本発明を例証するものであって、本発明を限定するものではない。

表

実施例 No.	POM 含有量 (重量%)	熱可塑性樹脂	メラミン 添加 (重量%)	アクリン酸 Mg 添加 (重量%)	NaOH 添加 (重量%)	ホルムアルデヒド 放出 (ppm)
C 1	0.25	PC ¹⁾ /ASA ²⁾	0	0	0	704
1	0.25	PC/ASA	0	0.1	0	95
2	0.25	PC/ASA	0.1	0.1	0	170
3	0.25	PC/ASA	0	0.2	0	59
C 2	0.25	PC/PBT ³⁾	0	0	0	422
4	0.25	PC/PBT	0.1	0	0.1	74
5	0.25	PC/PBT	0.1	0	0.05	198
6	0.25	PC/PBT	0.05	0	0.1	63
7	0.25	PC/PBT	0	0	0.2	50
C 3	0.25	PP ⁴⁾	0	0	0	950
8	0.25	PP	0.1	0	0	347
9	0.25	PP	0.2	0	0	252
10	0.25	PP	0.3	0	0	186

¹⁾ ポリカーボネート

²⁾ アクリロニトリルスチレン-アクリレート共重合体

³⁾ ポリブチレンテレフタレート

⁴⁾ ポリプロピレン

* 【0060】 一般的な運転明細

乾燥、粉碎されたブレンド、POM、および適切な場合は安定剤から構成される反応混合物約50gを、Brabender試験ニーダーの混練チャンバーに装填し、そして約240℃の反応温度において熔融させた。この熔融物を50分間混練し、そしてこの熔融物から遊離したホルムアルデヒドを窒素気流中に連行させ、亜硫酸ナトリウム水溶液を用いて採集容器の中に集め、そして硫酸に対する滴定によって「オンラインで」測定した。得られた組成物および結果は、以下の表に与えられる。

【0061】

【表1】

*

フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁷
/(C08L 101/00
59:00)

識別記号

F I
C08L 59:00

シーモコード (参考)

(72)発明者 イェンス・シービシュ
ドイツ連邦共和国63579 フライゲリヒト,
ブリュッケンシュトラッセ 19アー

(72)発明者 ロゲル・クナツプ
ドイツ連邦共和国65597 ヒュンフェルデ
ン, ハイネシュトラッセ 1アー

F ターム(参考) 4F070 AA15 AA18 AA32 AA34 AA42
AA47 AA50 AB09 AB11 AC42
AC45 AC66 AC86 AC90 AEO3
FA03 FA17 FBO6 FCO5
4J002 AA011 AB021 AB031 AD001
BB031 BB061 BB071 BB081
BB101 BB111 BB151 BB171
BB241 BB271 BC021 BD031
BD101 BE061 BF021 BG041
BG051 BG061 BG101 BL011
BL021 BN111 BN151 CBO02
CC183 CF031 CF051 CF061
CF071 CF081 CF161 CF181
CF191 CG011 CH041 CH061
CH071 CH091 CH121 CJ001
CK031 CK041 CL011 CL031
CL033 CM041 CN011 CN031
CP031 EG036 EG046 EU026
EU046 EU056 EU076 EU116
EU136 EU146 EU186 EU226
EV326 FD033 FDC36